

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 05-054886

(43)Date of publication of application: 05.03.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

(21)Application number: 03-217457

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing: 28.08.1991

(72)Inventor: WATANABE SHOICHIRO
NISHIYAMA AKIYOSHI
KOSHINA HIDE
ITO ZENICHIRO**(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY ACTIVE MATERIAL****(57)Abstract:**

PURPOSE: To realize a nonaqueous electrolyte secondary battery having a high capacity and good cycle characteristic by improving the pulverization conditions for a composite oxide consisting mainly of lithium and cobalt.

CONSTITUTION: In the process of pulverizing particles of a composite oxide prepared through burning and synthesization of a mixed powder consisting of a lithium compound and a cobalt compound having cobalt as a main component, into an active material powder, kinetic energy of 0.2kgm²/sec² or less is imparted to the particles of the composite oxide, thereby causing these particles to collide against the walls or with each other for pulverization, thereby regulating their particle sizes.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.04.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2855900

[Date of registration]

27.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-54886

(43)公開日 平成5年(1993)3月5日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/58

識別記号

庁内整理番号

8520-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-217457

(22)出願日 平成3年(1991)8月28日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 西山 晃好

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 越名 秀

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池用活物質の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明はリチウムとコバルトを主体とする複合酸化物の粉碎条件を改善することで、高容量でサイクル特性のよい非水電解液二次電池を実現出来る活物質の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の非水電解液二次電池用活物質の製造方法は、リチウム化合物とコバルトを主体とする化合物を混合した混合粉体を焼成して合成した複合酸化物の粒子を粉碎して活物質粉末とする工程において、上記複合酸化物の粒子に0.2 kgm²/sec²以下の運動エネルギーを与え、この粒子を壁にまたは粒子相互間で衝突させて粉碎を行い、その粒度を調整するようにしたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムとコバルトを主体とする複合酸化物を粉碎して非水電解液二次電池の活物質を製造する方法であって、リチウム化合物とコバルトを主体とする化合物を混合した混合粉体を焼成して合成した、上記複合酸化物の粒子を粉碎して活物質粉末とする工程において、上記複合酸化物の粒子に $0.2 \text{ kgm}^2/\text{sec}^2$ 以下の運動エネルギーを与え、この粒子を壁にまたは粒子相互間で衝突させて粉碎を行い、その粒度を調整するようにしたことを特徴とする非水電解液二次電池用活物質の製造方法。

【請求項 2】 前記粉碎を、粉碎装置として被粉碎粒子に与える運動エネルギーを $0.2 \text{ kgm}^2/\text{sec}^2$ 以下とした衝突式ジェット粉碎機型或いは気流吸い込み型等の流体エネルギーミルを用いて行なうことを特徴とする請求項 1 の非水電解液二次電池用活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム電池等の非水電解液二次電池に用いる正極活物質の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、AV 機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】 この要望を満たす正極活物質としてリチウムをインターカレーション、デインターカレーションすることのできる層状化合物として LiCoO_2 （例えば米国特許 4302518 号）や $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x \leq 1$ ）（特開昭 62-256371 号）などのリチウムとコバルトを主体とするリチウム-コバルト複合酸化物が提案され、これらの活物質を用いて 4V 級の高エネルギー密度二次電池の具体化開発が進められている。

【0004】 このようなリチウム-コバルト複合酸化物は、 Li 塩、例えば水酸化物、炭酸塩、酸化物と、コバルトの化合物、例えば酸化物、水酸化物、炭酸塩等および必要に応じて微量添加する Al 、 Sn 等の化合物（例えば特開昭 63-121261 号）とを混合した混合粉体を焼成することによって合成することができる。このようにして合成したリチウム-コバルト複合酸化物は、ボールミル等の粉碎機で数ミクロン程度に粉碎し正極活物質として用いている（例えば特開昭 63-121259 号）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述した方法で合成し

たリチウム-コバルト複合酸化物は、焼成工程において、部分的に焼結されて塊状となっている。従ってこれを正極活物質として、加圧あるいは塗着法によって正極板とするには、数ミクロンないしは数十ミクロンの粉末に粉碎する必要がある。

【0006】 しかし、リチウム-コバルト複合酸化物を硬質のボールと容器壁との間でたいて粉碎するボールミルなどのように摩擦と衝撃による強い粉碎力を有する粉碎機で粉碎したものを正極活物質粉末とした電池では、充放電特性あるいは保存性など電池性能が低下するなどの問題点が見られた。その原因について、種々検討したところ、リチウム-コバルト複合酸化物に前記のように強い粉碎力を加えると、その一次粒子間の分離だけでなく、一次粒子そのものが、大きな歪み力、あるいは摩擦による部分的発熱などによって、破断あるいはクラックを生じたものが多数見られ、さらにはリチウム-コバルト複合酸化物の結晶構造、即ち、層状構造が破壊されたと考えられるものも見られた。

【0007】 このように一次粒子が大きな歪みを受けて破断したり、結晶構造が破壊されたりしたリチウム-コバルト複合酸化物粉末は物性が不安定となり、リチウムが遊離したり、容易に離脱しやすくなっている。そのために、正極活物質として、アルミニウムなどの集電体上に塗着して正極板を形成する際に、吸湿水分あるいは結着材の添加水に前記リチウムがリチウムイオンとして溶出し、塗着した活物質層の pH 値を著しく上昇させることになる。その結果、集電体を腐食させたり、結着材の結着力を減少させて、活物質の脱落あるいは浮き上がりを生じて集電特性を低下させていることがわかった。また、このような変質したリチウム-コバルト複合酸化物を正極活物質として用いると、リチウムが遊離し結晶構造が破壊されるなどのために、所定のインターカレーション、デインターカレーションができなくなり、放電容量が少なく、充放電サイクルにおける劣化も早く、保存時の自己放電も多いなどの特性劣化を生じやすかった。

【0008】 この課題を解決するため、被粉碎粒子が摩擦を受ける機会が少なく、冷却粉碎が可能なため温度上昇による影響を除去できる流体エネルギーミル（朝倉書店発行、粉体工学ハンドブック参照）を用いて粉碎を行ったが、通常的使用方法では解決にいたらなかった。

【0009】 本発明は、このような課題を解決して、リチウム-コバルト複合酸化物を原料とする非水電解液二次電池用活物質の適切な製造方法を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するため、本発明の非水電解液二次電池用活物質の製造方法は、合成時に部分的に焼結したリチウム-コバルト複合酸化物を粉碎するに際して、その衝撃力、即ち、粒子の持つ運動エネルギー KE （ $KE = 0.5mv^2$ に比例、

ここで m は粒子の質量、 v は粒子の速度を示す)をジェット気流の速度を変更することによって容易に抑制できる流体エネルギーミル等を用い、粉碎力を抑制して $0.2 \text{ kgm}^2/\text{sec}^2$ 以下の運動エネルギーを持つ粒子の壁とのまたは粒子相互間の衝突による粉碎を行い、粒度を調節することにより、せん断、破断によって粒子が受ける変質を防止するようにしたものである。

【0011】即ち、本発明の非水電解液二次電池用活物質の製造方法はリチウムとコバルトを主体とする複合酸化物を粉碎して非水電解液二次電池の活物質を製造する方法であって、リチウム化合物とコバルトを主体とする化合物を混合した混合粉体を焼成して合成した、上記複合酸化物の粒子を粉碎して活物質粉末とする工程において、上記複合酸化物の粒子に $0.2 \text{ kgm}^2/\text{sec}^2$ 以下の運動エネルギーを与え、この粒子を壁にまたは粒子相互間で衝突させて粉碎を行い、その粒度を調整するようにしたことを特徴とする。

【0012】尚、前記粉碎を、粉碎装置として被粉碎粒子に与える運動エネルギーを $0.2 \text{ kgm}^2/\text{sec}^2$ 以下とした衝突式ジェット粉碎機型或いは気流吸い込み型等の流体エネルギーミルを用いて行なうのが好ましい。

【0013】

【作用】前記非水電解液二次電池用活物質の製造方法によれば、せん断、破断による変形を受けず、正極活物質として安定で好ましい性状のリチウム-コバルト複合酸化物の活物質粉末を得ることができる。その結果、高水準の放電容量を有し、充放電サイクル特性、保存性等電池特性が安定してすぐれた非水電解液二次電池が得られることになる。

【0014】

【実施例】以下、図面とともに本発明を具体的な実施例に沿って説明する。

【0015】

【実施例1】 Li_2CO_3 と CoCO_3 を Li と Co の原子比が1対1になるように混合し、空气中、 900°C で5時間焼成することにより LiCoO_2 を合成した。得られた粒塊を粒径 $2\sim 5 \text{ mm}$ 程度に粗砕したものを、流体エネルギーミルの一種である衝突式ジェット粉碎機にて $0.2 \text{ kgm}^2/\text{sec}^2$ の運動エネルギーで衝突板に衝突させることにより粉碎し、その粉体の粒度を $20 \mu\text{m}$ 以下とした活物質粉末を正極活物質として製造した。

【0016】本実施例に用いた衝突式ジェット粉碎機の概略図を図1及び図2に示す。図1において1は被粉碎材料の供給機を示し、該供給機1の供給口2から供給された被粉碎材料は下方の分級機3に送られる。この分級機3は空気を接線方向から吹き込み、その中心部から排出させて内部に旋回流を生じさせ、この旋回流に乗った粒子に作用する遠心力と中心向きの空気抵抗力との釣り合い関係から所定の粒度に分級を行う装置である。この分級機3によって分級された細粒子は分級機3上方に連

結された捕集サイクロン5の下部に設けられた細粒子回収部6に回収される。一方、粗粒子はジェット気流送入口7から供給されるジェット気流で分級機3の下方に設けられた粉碎部4に送りこまれて粉碎された後、連通管8を介して再度分級機3に供給される。尚、9は空気の排気口である。図2は粉碎部4の詳細を示すもので、図中点線で示したように、分級機3で分級された粗粒子はジェット気流送入口7から供給されるジェット気流で加速され、衝突板10に衝突することにより粉碎され、連通管8を介し、再度分級機3に供給される。そして、このような粉碎機によれば、ジェット気流を導入するノズル径を大きくすることによって、被粉碎粒子の加速速度を通常使用する速度の50%以下に小さくしたり、粉碎された微粒子を順次取り除く事によって粒子の衝突回数を減少させるなどして、粒子に与える運動エネルギーを $0.2 \text{ kgm}^2/\text{sec}^2$ 以下に押さえることにより、粒子の受けるせん断、破断応力を減少させることができる。ただし、粒子の粉碎および、分級機への再供給をするために、最低必要な速度、即ち、仕事速度の10%以上は送り込む必要がある。

【0017】尚、加速された粒子相互間の衝突で粉碎する気流吸い込み型の流体エネルギーミルを用いる場合においても、粒子に与える運動エネルギーが $0.2 \text{ kgm}^2/\text{sec}^2$ 以下であれば同様の粉碎が可能である。

【0018】このようにして合成、粉碎したリチウム-コバルト複合酸化物を正極活物質として100重量部、アセチレンブラッグ4重量部、グラファイト4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合して正極合剤とし、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。

【0019】負極は、コークスを焼成した炭素材100重量部に、フッ素樹脂系結着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にし、このペーストを銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。このようにして得られた極板を用いて図3に示すように試験電池として円筒形電池を組み立てた。

【0020】図3において11は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケースを示し、内部に極板群12を収容し、絶縁パッキング13を介し安全弁を備えた封口板14により封口されている。尚、極板群12は正極および負極をポリプロピレン製のセパレータを介して複数回渦巻き状に巻回したもので、上記正極からは正極リード15が引き出されて封口板14に接続され、負極からは負極リード16が引き出されて電池ケース11の底部に接続されている。尚、17は極板群12の上下部にそれぞれ設けられた絶縁リングを示す。電解液としては炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶解

したものを用いた。

【0021】これらの試験電池について充放電電流100mA h、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を行った。

【0022】

【実施例2】合成した LiCoO_2 の粒塊を粗砕した後、衝突式ジェット粉碎機にて $0.1\text{kgm}^2/\text{sec}^2$ の運動エネルギーで衝突板に衝突させるようにしたこと以外は前記実施例1と同様にして活物質粉末を製造し、その後前記実施例1の場合と同様にして試験電池を作成した。

【0023】

【比較例】合成した LiCoO_2 の粒塊を粗砕した後、衝突式ジェット粉碎機にて通常の粉碎に用いられる所要条件の $0.50\text{kgm}^2/\text{sec}^2$ の運動エネルギーで衝突板に衝突させるようにしたこと以外は前記実施例1と同様にして活物質粉末を製造し、その後前記実施例1の場合と同様にして試験電池を作成した。

【0024】

【従来例】前記実施例1と同様にして合成した LiCoO_2 の粒塊を粗砕した後、ボールミルで粉碎して活物質粉末を製造し、その後前記実施例1の場合と同様にして試験電池を作成した。

【0025】上記の各実施例および比較例、従来例において構成した電池の2サイクル時の正極活物質の容量密度および50サイクル時迄の容量劣化率を表1に示す。

【0026】

【表1】

電 池	初期容量 mA h / g	サイクル劣化率 % / サイクル
実施例1	110	0.05
実施例2	118	0.04
比較例	86	0.31
従来例	78	0.37

【0027】比較例で示したように衝突式ジェットミルを通常の粉碎力の大きい状態で使用した場合や、従来例のボールミルを用いた場合では、容量密度が著しく小さく、サイクルに伴う容量劣化も顕著である。これに対し、実施例1、実施例2で示したように、粉碎力を抑制

しながら粉碎した場合は、容量密度が大きく、サイクル劣化もほとんどない。実施例1の条件から粉碎力が大きくなるにつれて、電池特性に対する本発明の効果は著しく減少するので実用には不適當になる。表1の各実施例と比較例の結果から正極活物質の粉碎力が、電池特性に著しい影響を与えており、粉碎力が強まるに従い正極の容量密度が低下すると共に、サイクルに伴う容量劣化も激しくなっていることは明瞭である。これは、強い粉碎力によってリチウムコバルト複合酸化物がせん断、破断力を受け、クラックを生じるなどの変質を起こしているものと考えられ、リチウムコバルト複合酸化物の結晶構造が破壊されたために、このような電池特性の劣化が起こったものである。

【0028】ただし、リチウムコバルト複合酸化物の合成法や、添加材によって活物質の性質が変化するためには粉碎力には若干の調整が必要である。

【0029】

【発明の効果】以上の説明で明かなように、本発明によるリチウムコバルト複合酸化物を粉碎力を抑制しながら粉碎したものを正極活物質粉末として用いることにより、高容量で、サイクル劣化の小さな非水電解液二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に使用する衝突式ジェット粉碎機の概略図である。

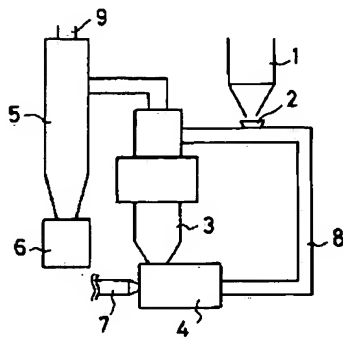
【図2】上記粉碎機の粉碎部の詳細図である。

【図3】本発明により得られた活物質を用いた円筒形電池の断面図である。

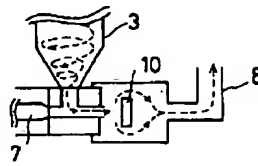
【符号の説明】

- 1 供給機
- 3 分級機
- 4 粉碎部
- 5 捕集サイクロン
- 6 細粒子回収部
- 7 ジェット気流送入口
- 10 衝突板
- 11 電池ケース
- 12 極板群
- 14 封口板
- 15 正極リード
- 16 負極リード

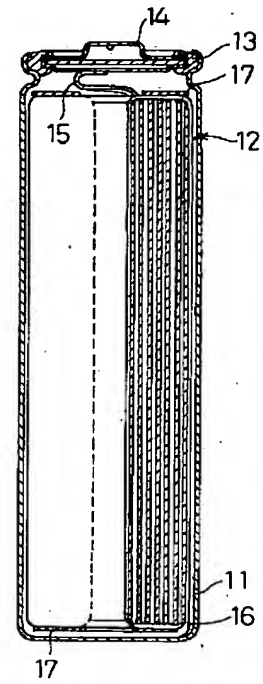
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 伊藤 善一郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内